

Country: **JP** Japan

Kind:

Inventor(s): **MARUYAMA SATORU**
SAWADA HIRONOBU
WATANABE HIROSHI

Applicant(s): **TDK CORP**
News, Profiles, Stocks and More about this company

Issued/Filed Dates: **July 23, 1991** / Nov. 25, 1989

Application Number: **JP1989000306126**

IPC Class: **C01G 31/00; C01G 37/00; H01B 1/08; H01C 7/02;**

Abstract: **Purpose:** To prepare a conductive metal oxide exhibiting a metal semiconductor transition increasing resistance with the raising of temperature near the ordinary temperature by hydrolyzing a mixture of a V alkoxide and a specific element alcoholate, reducing the hydrolyzate and subsequently sintering the product.
Constitution: A mixture of a V alkoxide (e.g. vanadyl ethoxide) and an alcoholate (e.g. chromium ethoxyethylate) of an element M (M is Cr, Ar or a rare earth element) is hydrolyzed with water to prepare $(M_xV_{1-x})_2O_5$ ((x) is 0.001-0.5). The $(M_xV_{1-x})_2O_5$ is reduced in a H_2 atmosphere, and the prepared $(M_xV_{1-x})_2O_3$ is ground so as to give a diameter of the secondary particles of 0.5-1.0 μ m, molded and subsequently sintered in a H_2 atmosphere at 1400-1450°C.
COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

Other Abstract Info: DERABS C91-258083 DERC91-258083

Foreign References: (No patents reference this one)

⑫ 公開特許公報(A)

平3-170336

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月23日

C 01 G 31/00
37/00
H 01 B 1/08
H 01 C 7/02

7158-4G
7158-4G
7244-5G
6835-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 導電性金属酸化物の製造方法

⑯ 特 願 平1-306126

⑰ 出 願 平1(1989)11月25日

⑱ 発 明 者 丸 山 哲 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
⑲ 発 明 者 澤 田 博 信 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
⑳ 発 明 者 渡 辺 浩 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
㉑ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 若田 勝一

明 細 書

発明の名称

導電性金属酸化物の製造方法

特許請求の範囲

$(M_xV_{1-x})_2O_3$ (ただしMはCr, Al, 希土類元素で、 $x = 0.001 \sim 0.5$) なる導電性金属酸化物を製造する方法であって、バナジウムのアルコキシドと前記元素Mのアルコレートとの混合物を加水分解することにより $(M_xV_{1-x})_2O_3$ を得、該 $(M_xV_{1-x})_2O_3$ を還元して $(M_xV_{1-x})_2O_3$ を得、これを焼結することを特徴とする導電性金属酸化物の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、3価のバナジウム酸化物のバナジウムの一部をクロム、アルミニウムあるいは希土類元素で置換した組成を有し、常温付近で温度上昇に伴ない抵抗が増大する金属半導体転移を示す導電性金属酸化物を製造する方法に関する。

(従来技術とその問題点)

酸化バナジウムには、 V_2O_3 、VO、 V_2O_5 等が存在するが、この中で V_2O_3 は、160 K付近で絶縁体金属転移を、室温付近で金属半導体転移を示す。特にこの室温付近の金属半導体転移は、 V_2O_3 中に添加元素としてCr, Alあるいは希土類元素を用いることにより明瞭に現われる。この転移を利用してこの導電性金属酸化物を大電流用の限流素子として用いる試みが今までになされて来た。

前記の酸化物は $(M_xV_{1-x})_2O_3$ (Mは前記Cr等の添加元素)で表現され、第1図に示すように、単結晶を材料とすれば、常温付近における温度上昇に伴ない抵抗変化率が数百倍の材料が得られる一方、従来の焼結法による焼結体の場合は百倍程度が限度であり、単結晶を材料とした限流素子を製造することが望まれる。なお第1図の単結晶に関するデータは、Kuwamotoらによる測定データである。(Physical Review B22 P2626(1980))。

しかし、前記クロム等で一部置換したバナジウム酸化物の単結晶としては、せいぜい直径4mm程度のサイズの小さいものしか得ることができない

ため、比較的大型の限流素子を得る場合は、やむをえず焼結体の形で限流素子材料を得ているのが現状である。すなわち、従来は、まず V_2O_5 と Cr_2O_3 を所定の比で湿式混合し、乾燥した後、粉碎し、成形して焼成するという工程により焼結体を得ていた。また、このような製造工程において、前記百倍程度の抵抗変化率を得るため、焼結温度を 1500°C 以上に上げなければならなかった。しかし、焼結温度が高くなると、バナジウムの蒸発という問題があるので、あまり焼結温度を上げることができず、従って、抵抗変化率を上げることが困難であった。

上述のように、従来の焼結体の場合には、単結晶に比較して、抵抗変化率が小さい理由は次のように考えられる。室温程度における金属半導体転移は水における水と氷の転移と同様な一次転移であり、これは必ず体積変化を伴ない、ヒステリシスを伴うものである。従って、抵抗の変化もバルク全体が同時に起こるのではなく、部分的に起こるため、見かけ上抵抗変化も小さくなるのである。

3

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するため、本発明による導電性金属酸化物の製造方法は、バナジウムのアルコキシドとクロム等の添加元素のアルコレートとの混合物を加水分解して $(M_xV_{1-x})_2O_3$ を得、該 $(M_xV_{1-x})_2O_3$ を還元して $(M_xV_{1-x})_2O_3$ を得、これを焼結することを特徴とする。

(作用)

本発明の方法において、 $(M_xV_{1-x})_2O_3$ を得る工程はゾルゲル法の一つであり、これにより添加元素をバナジウム酸化物中に均一に添加できる。より詳しくは、 V_2O_5 はゲル状をなすとき、層状構造をなすため、添加元素がその層間に位置することが考えられる。その結果として、Cr等の添加元素と V_2O_5 が原子オーダーで規則的に存在し、かつ混合されていると推定される。さらに本発明によれば、加水分解後に従来法に比べて粒子の微細化ができる。

従って、本発明により得られる導電性金属酸化物は、焼結体でありながら単結晶と同様の大きな

る。従って、抵抗変化率を大きくするには、焼結体の各部がなるべく均一な特性すなわち均一な組成であることが望ましいと考えられる。

焼結体等を作成する際に組成の均一性を得る手法として、例えばシュウ酸塩のPHを調節して沈殿を生じさせる共沈法や、金属イオンを含む溶液を瞬時に蒸発させて金属粉末を得るスプレーパイロリシス法があるが、充分な結果が得られていない。

(発明が解決すべき課題)

このように、従来技術によれば、単結晶では大型の限流素子を得ることが困難であり、一方従来の焼結法によれば、大きな抵抗変化率が得られないのが現状であり、これらに代わる方法も見出されていない。

本発明は、このような問題点を解決し、室温付近における抵抗変化率が大きく、かつ充分なサイズの $(M_xV_{1-x})_2O_3$ (Mは前記添加元素)なる導電性金属酸化物が得られる製造方法を提供することを目的とする。

4

抵抗変化率を示し、焼結温度も低くなる。

(実施例)

室温で液体であるバナジルエトキシド $\{V[O(C_2H_5)_2]_3\}$ とクロムエトキシエチレート $\{Cr[O(C_2H_5)_2]_3\}$ をバナジウムとクロムが所定の比となるように含ませた濃度1モル/kgのトルエン溶液を室温でエタノール溶液に混合し、その後ロータリーエバポレーターを用いてトルエンを蒸発させて溶液はエタノールのみとした。この溶液を攪拌しながら純水を滴下し、加水分解を行なった。この加水分解によりCrを含む $V_2O_5 \cdot 3H_2O$ が沈殿として生成する。

なお、この化合物は、リバーシュラの報告(Material Research Bulletin Vol.16 p569 (1981))によると層状化合物をなしているが、このことは本発明者もX線回折により確認した。また、前記沈殿物において、添加元素のクロムの正確な位置の判明はできないが、この種の化合物が $(M_xV_{1-x})_2O_3$ のブロンズ構造をとりやすいことから、バナジウムと酸素が形成する層間にクロムが

局在した構造をとっていると考えられる。

次に前記沈澱のみを取り出すため、200℃で脱水後、 H_2 雰囲気でかつ600℃の温度で3時間還元し、 $(Cr_xV_{1-x})_2O_3$ を生成させ（この実施例の場合、 $x = 0.005$ とした）、ボールミルで乾式粉碎し、2次粒子径として、 $0.5\mu m \sim 1.0\mu m$ の粉体を得た。

この粉体を原料とし、有機バインダーを混合後、成形し、1400℃～1450℃で5時間、 H_2 雰囲気中で焼成し、直径20mmのディスクタイプの焼結体を得た。焼成したサンプルについては、直流4端子法で抵抗を測定した。その結果を第1図に示す。

第1図から分るように、本発明の方法による場合、抵抗変化率は単結晶の場合に比較しても遜色がなく、ほぼ同様の抵抗変化率が得られ、従来の焼結法による焼結体に比較し、抵抗変化率はるかに大となった。また、焼結温度も従来の1500℃以上に比較し、1400℃～1450℃程度と低くしてもよい。この理由は、2次粒子径はほ

ぼ従来と同じであるが、1次粒子径が小さくなったためである。

また、単結晶はせいぜい直径が4mm程度のものしか作成できないのが現状であるが、本発明による場合には、20mm以上のものを容易に作成することができる。

以上本発明を実施例により説明したが、本発明は、バナジウムの原料として、前記以外に、バナジルトキシド、バナジルプロポキシド、バナジルメトキシド等の他のアルコキシドを用いることができ、また、クロムの原料として、クロムエトキシプロピレート、クロムエトキシブチレート、クロムエトキシメチレート等の他のアルキレートを用いることができる。

また、クロムの代わりに、アルミニウムや希土類元素を用いても、表1に示すように、同様の結果を得ることができる。

(以下余白)

7

8

表 1

試料 NO	製造 方法	添加 元素	添加量 x ($Cr_xV_{1-x})_2O_3$)	抵抗変化 (倍)
1 2	従来法	Al Al	0.003 0.008	60 80
3 4	本発明	Al Al	0.003 0.008	150 300
5 6	従来法	La La	0.004 0.009	80 90
7 8	本発明	La La	0.004 0.009	200 300
9 10	従来法	Gd Gd	0.0035 0.005	50 70
11 12	本発明	Gd Gd	0.0035 0.005	200 300
13 14 15 16 17 18	本発明	Cr Cr Cr Cr Cr Cr	0.0005 0.001 0.003 0.1 0.5 0.6	- 200 500 400 10 -
19 20	単結晶	Cr Cr	0.003 0.008	250 400

抵抗変化: R (最大値) / R (0℃)

また、本発明における添加物の添加量の好適範囲は金属酸化物を $(M_xV_{1-x})_2O_3$ で表現した場合、 $x = 0.001 \sim 0.5$ である。0.001以下であると添加による抵抗変化率向上効果が現われず、0.5を超えても抵抗変化率が劣化する。

(発明の効果)

本発明によれば、 V_2O_5 のバナジウムの一部をCr、Alあるいは希土類元素によって置換した金属酸化物を得るため、原料として、バナジルアルコキシド、添加物のアルコレートを用い、これらの溶液を加水分解して V_2O_5 の一部を添加元素で均一に置換した微細な粉末を得、これを還元して V_2O_5 の一部を添加元素で置換した微細な原料粉末を得、焼結することにより、目的酸化物を得る方法であるから、焼結体であるにも拘らず、単結晶と同様の大きな抵抗変化率を有し、しかも単結晶としては得られない大きなサイズ of 材料を得ることができ、室温付近で抵抗が変化する大型の膜素子の用途に使用することに好適なものを提供することが可能となる。また、本発明によれば、従来の焼

結法より低い温度で焼結しても良好な特性のものが得られるから、焼結時におけるバナジウムの蒸発の問題が緩和され、目的とする組成の酸化物を容易に得ることができる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明法、従来焼結法により得られた金属酸化物と、単結品の金属酸化物の温度に対する抵抗変化を比較して示す図である。

特許出願人 ティーディーケイ株式会社

代理人 弁理士 若田勝一

1 1

第 1 図

